

芳纶浆粕增强高苯乙烯丁苯橡胶力学性能的研究

杨 波^{1,2}, 罗 筑^{1,2*}, 钟金成^{1,2}, 尹恋鹏^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省橡胶复合材料工程实验室, 贵阳 550025)

摘要:高苯乙烯丁苯橡胶以优良的强伸性能而具有较高的应用潜力, 本论文研究了芳纶浆粕用量对高苯乙烯丁苯橡胶复合材料性能的影响。结果表明: 加入芳纶浆粕以后, 随着芳纶浆粕份数的增加, 复合材料的拉伸强度、100%定伸应力、300%定伸应力逐渐增加, 拉断伸长率逐渐降低, 撕裂强度有所提高; 与未加芳纶浆粕的复合材料相比, 加入芳纶浆粕的复合材料的储能模量比值 G'_0/G'_{100} 值增大, 复合材料的 Payne 效应降低; 通过溶胀度测试, 表明加入芳纶浆粕后复合材料的交联密度提高; 随着芳纶浆粕的加入, 复合材料的生热增加。

关键词:芳纶浆粕; 高苯乙烯丁苯橡胶; 力学性能; 生热

芳纶浆粕(AP)作为一种芳纶纤维表面原纤化的短纤维产品^[1], 具有和芳纶纤维一样的化学结构, 分子链中含有酰胺键和苯环基团, 分子链结构呈刚性^[2]。芳纶短纤维已在轮胎、胶管、V形带、密封件、绝热制品等橡胶产品中得到批量应用^[3~5]。

高苯乙烯丁苯橡胶中苯乙烯含量为 40%~70%^[6, 7], 其较高的强伸性能最近倍受关注, 可用作橡胶补强剂, 可应用于制鞋业、电缆、轮胎工业等领域^[8], 对普通丁苯橡胶性能的研究已较为深入, 短纤维(浆粕)增强丁苯橡胶的研究也已有诸多报道^[9~13], 但鲜见对高苯乙烯丁苯橡胶性能的研究, 对其进行短纤维(浆粕)增强改性更是未见报道。本文研究不同芳纶浆粕含量的加入对增强高苯乙烯丁苯橡胶/炭黑复合材料力学性能的影响, 试验结果表明, 少量芳纶浆粕对高苯乙烯丁苯橡胶的增强作用十分显著, 同时考察了芳纶浆粕的加入对生热的影响。

1 实验

1.1 实验原料

高苯乙烯丁苯橡胶: 贵州轮胎股份有限公司; 芳纶浆粕: 型号 1F538, 美国杜邦公司; 炭黑(CB): N330, 贵州轮胎股份有限公司。

1.2 实验配方

高苯乙烯丁苯橡胶 100phr; 炭黑 N330 50phr; 芳纶浆粕 1#~4# 配方用量分别为 0、1、2、3phr; 氧化锌(ZnO)5phr; 硬脂酸(SA)4phr; 促进剂 M 2.21phr; 促进剂 D 0.5phr; 促进剂 DM 1.96phr; 促进剂 TMTD 0.32phr; 防老剂 SP-C 1.5phr; 硫磺(S)1.71phr。

1.3 实验设备与仪器

XSS-300 型转矩流变仪, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; XK-160-A 型双辊开炼机, 福建省永春轻工机械厂产品; XLB 型平板硫化机, 江都市明珠实验机械厂产品; M2000FAN 型无转子硫化仪, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; WdW-10C 型万能试验机, 上海华龙测试仪器有限公司产品; RPA2000 橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社产品; 压缩疲劳生热试验机, 大中仪器有限公司产品; DF-8000-5 型疲劳试验机, 高铁检测仪

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.11.007

收稿: 2019-06-06; 修回: 2019-10-09;

基金项目: 国家自然科学基金(51763004);

作者简介: 杨波(1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事聚合物结构与性能研究;

* 通讯联系人: 罗筑, 硕士, 教授, 博士生导师, 研究方向为复合材料共混改性。E-mail: luozhu2000@sina.com.

器(东莞)有限公司产品。

1.4 复合材料的制备

1.4.1 母炼胶的制备 将一定量的高苯乙烯丁苯橡胶和芳纶加入转矩流变仪,加工条件为:温度 130℃,转速 80r/min,密炼 7min,制备得到母炼胶。

1.4.2 混炼胶制备 将剩余橡胶以及 ZnO、SA、母炼胶、D、M、DM、TT、SP-C、S 依次加入双辊开炼机,在混炼机上混炼 12 分钟,然后放置 24h 消除应力。

1.4.3 硫化胶制备 将混炼胶制成圆饼状试样,然后用无转子硫化仪测试硫化时间。根据得到的硫化时间,在平板硫化机上对混炼胶进行硫化。

1.5 分析测试

1.5.1 静态力学性能测试 在室温下,按照 GB/T528-1998 用万能材料试验机测试材料力学性能,撕裂强度按照 GB/T529-1999(直角)测定。

1.5.2 动态流变性能测试 采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪对硫化胶进行应变扫描。测试条件为:频率 1Hz,温度 60℃,应变范围 0.1%~80%。

1.5.3 溶胀度测试 将硫化胶制成长约 25mm,宽约 5mm,厚约 2mm 的试样,浸泡在甲苯中 1、2、3、6、9、12、24h 后称重,根据以下公式求溶胀度:

$$Q(\%) = \frac{(w_1 - w_0)/d_2}{w_0/d_1}$$

式中 Q:溶胀度,w₀:溶胀前质量(g),w₁:溶胀后质量(g),d₁:高苯乙烯丁苯橡胶密度(g/mL),d₂:甲苯密度(g/mL)。

1.5.4 扫描电镜(SEM)观察 将复合材料拉伸断面进行喷金处理后,用 SEM 观察拉伸断面形貌。

1.5.5 应力损耗测试 采用疲劳试验机进行测定。测试条件为:频率 5Hz,振幅 3mm,应变 15mm。

1.5.6 压缩屈挠生热性能测试 采用压缩疲劳生热试验机对硫化胶进行压缩屈挠生热测试。测试条件为:温度 55℃,频率 30Hz,预应力 1MPa,应变振幅 4.45mm,测试时间 10min。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的硫化性能

从表 1 中可以看出,加入芳纶浆粕以后,复合材料的硫化时间缩短。MH-ML 大小反应了胶料的化学或物理交联程度^[14],加入芳纶浆粕后胶料的(MH-ML)值增大,胶料的交联密度增大。这是由于芳纶浆粕在橡胶中形成交联网络结构,增加交联密度。

表 1 复合材料的硫化特性
Table 1 Vulcanization characteristics of composite materials

试样	MH (dN·m)	ML (dN·m)	MH-ML (dN·m)	Tc10(m:s)	Tc50(m:s)	Tc90(m:s)
1#	23.17	0.84	22.33	1:03	1:34	4:00
2#	23.36	0.88	22.48	1:04	1:37	3:58
3#	25.26	1.01	24.25	0:58	1:28	3:39
4#	25.22	1.35	23.87	0:58	1:28	3:35

2.2 复合材料的溶胀度

为进一步研究复合材料的交联程度,将硫化胶试样置于甲苯溶液中浸泡 1、2、3、6、9、12、24h 后称重,计算溶胀度。从图 1 可以看出,在甲苯中浸泡 6h 后,复合材料的溶胀度基本保持不变。未加入芳纶浆粕的复合材料溶胀度值高于加入芳纶浆粕的复合材料,这一结果与硫化性能的(MH-ML)呈正相关,即溶胀度随(MH-ML)增大而减小。这说明加入芳纶浆粕后复合材料的交联密度提高。

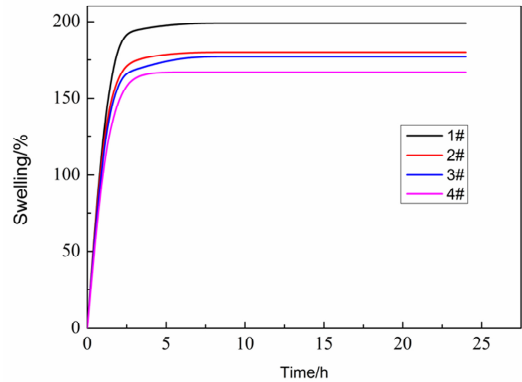


图 1 复合材料的溶胀度
Figure 1 Swelling degree of composite materials

2.3 复合材料的力学性能

从图 2 中可看出:相比未加入芳纶浆粕的硫化胶,加入芳纶浆粕后的硫化胶的拉伸强度、100%定伸应力、300%定伸应力都得到提高,且随着芳纶浆粕份数的增加而增加,但拉断伸长率随着芳纶浆粕份数的增加而逐渐减小。加入芳纶浆粕后,复合材料的撕裂强度有所提高。芳纶短纤维在橡胶基质中起到增强的作用,在受到外力作用时,芳纶短纤维会限制橡胶分子链的位移,同时芳纶短纤维能够分担部分作用力,因此,复合材料的拉伸强度提高。

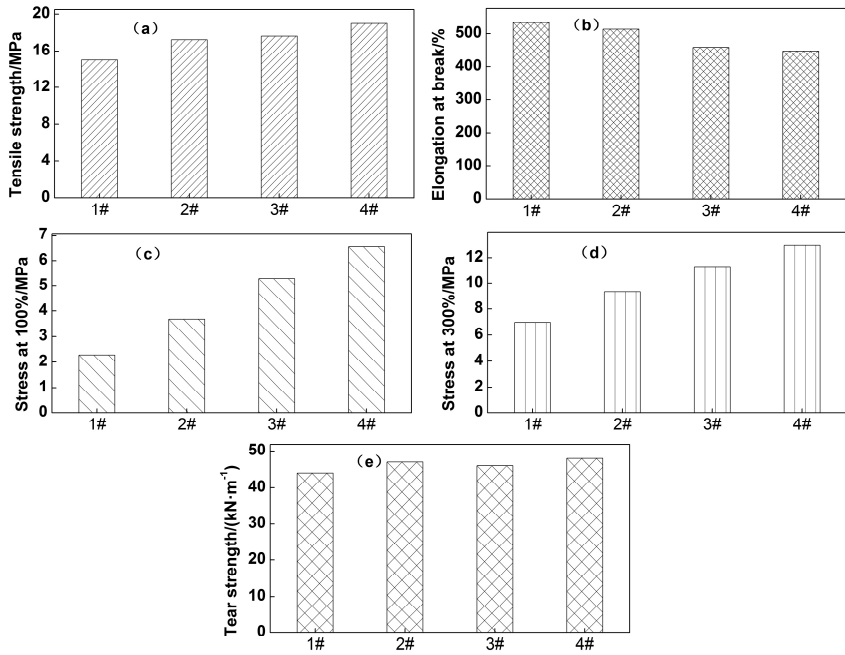


图 2 复合材料的力学性能
Figure 2 Mechanical properties of composite materials

前期研究表明^[15],芳纶浆粕能够与炭黑协同在橡胶基体中形成网络结构,限制橡胶分子链的位移,并且芳纶短纤维与橡胶分子间存在结合力。因此,加入芳纶浆粕后,复合材料的定伸应力和撕裂强度增加,拉断伸长率减小^[16]。

2.4 RPA 分析

图 3 为硫化胶应变扫描,从图中可以看出,储能模量(G')随着应变的增大逐渐降低,表现出 Payne 效

应。在低应变时降低速度较慢,当应变到达一定程度后,储能模量迅速下降。橡胶中的填料会形成三维网络结构,复合材料发生形变时,网络结构被破坏,储能模量下降。Payne 效应的大小一般用 0%应变和 100%应变下的储能模量比值 G'_0/G'_{100} 来表示。配方 1#、2#、3#、4# 胶料计算得的 G'_0/G'_{100} 值分别为 6.76、5.52、5.37、5.99。相比没加芳纶浆粕的配方 1# 的复合材料,加入芳纶浆粕后的配方 2#、3#、4# 的复合材料的 Payne 效应都减弱了。这说明芳纶浆粕的加入能够降低高苯乙烯丁苯橡胶复合材料的 Payne 效应。

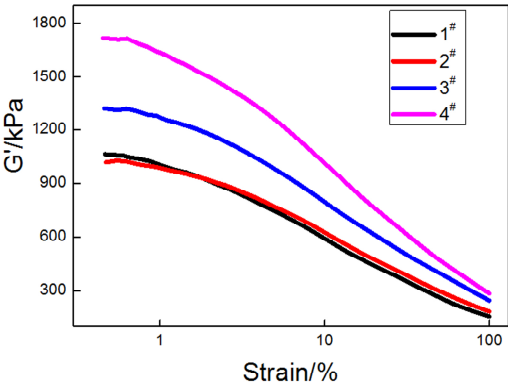


图 3 复合材料的应变扫描曲线
Figure 3 Strain scan curve of composite

2.5 复合材料 SEM 分析

复合材料拉伸断面 SEM 照片如图 4 所示。图 4 中,(a)未加入芳纶浆粕的复合材料,(b)、(c)、(d)分别为加入 1phr、2phr、3phr 芳纶浆粕的复合材料。未加入芳纶浆粕的复合材料断面较为平整。加入芳纶浆粕的复合材料断面高低起伏,更为粗糙,能观察到纤维抽出。当材料受力时,纤维能分担部分应力,对复合材料起到增强的作用。加入芳纶芳纶浆粕的复合材料断面,未出现明显的纤维聚集,分散良好。

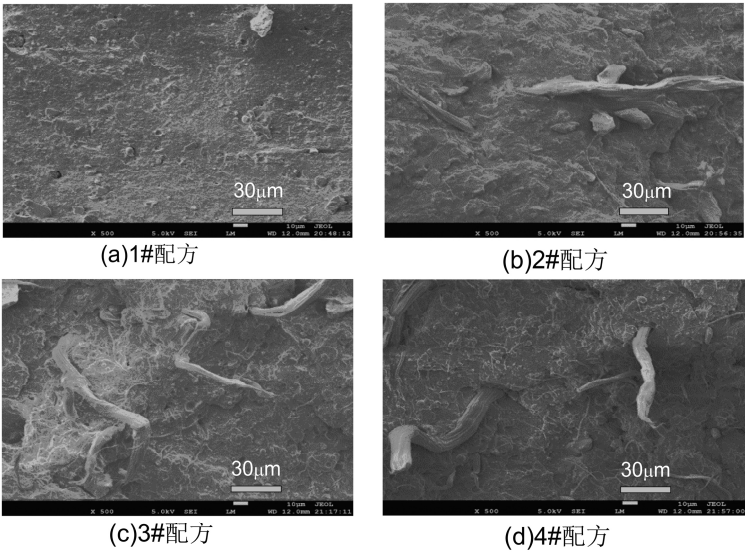


图 4 复合材料的拉伸断面
Figure 4 Tensile section of composite

2.6 复合材料的压缩疲劳生热性能

表 2 为橡胶块的压缩生热实验结果,炭黑含量为 50phr 保持不变,从表 2 中可以看出,加入芳纶浆粕

以后,复合材料的生热随着芳纶浆粕的分数增加而升高。加入 3phr 芳纶浆粕时,压缩生热达到最高为 108.1℃。加入芳纶浆粕以后,降低了橡胶的含量百分比,在相同的形变下,橡胶分子链微观构象调整加剧,导致橡胶复合材料生热提高。若以强伸性为依据,加入纤维(浆粕)减掉部分炭黑含量,则橡胶复合材料生热明显降低^[17]。

表 2 复合材料压缩生热测试
Table 2 Compressive heat generation test of composite materials

试样	1 #	2 #	3 #	4 #
静压变形值/%	−3.1	−3.5	−3.3	−2.0
最终形变值/%	−0.1	1.8	3.5	3.4
试样温度/℃	101.8	105.1	107.1	108.1

2.7 复合材料疲劳过程分析

在频率为 5Hz,振幅为 3mm,应变为 15mm 的条件下,通过疲劳试验机对试样进行测试。图 5(a)为复合材料的滞后环,图 5(b)为复合材料的滞后环面积随疲劳试验机拉伸循环次数增加的变化图。由图 5(b)中可以看出,相比未加入芳纶浆粕的复合材料,加入芳纶浆粕的复合材料的滞后环面积随着芳纶浆粕分数的增加而增加。橡胶试样在拉伸和卸载过程中应力应变曲线产生滞后环,在拉伸和回缩过程中,链段间以及链段与填料之间的内摩擦生热对应于滞后环面积。加入芳纶浆粕后,复合材料滞后环面积增大与压缩生热实验结果相符。图 5(c)为复合材料复数模量随疲劳次数的变化图。从图 5(c)中可看出,随芳纶浆粕加入量的增加,复合材料的复数模量不断增大。在初始阶段,复合材料复数模量迅速下降,接着出现一个相对平缓的趋势,表现出 Mullins 效应^[18]。

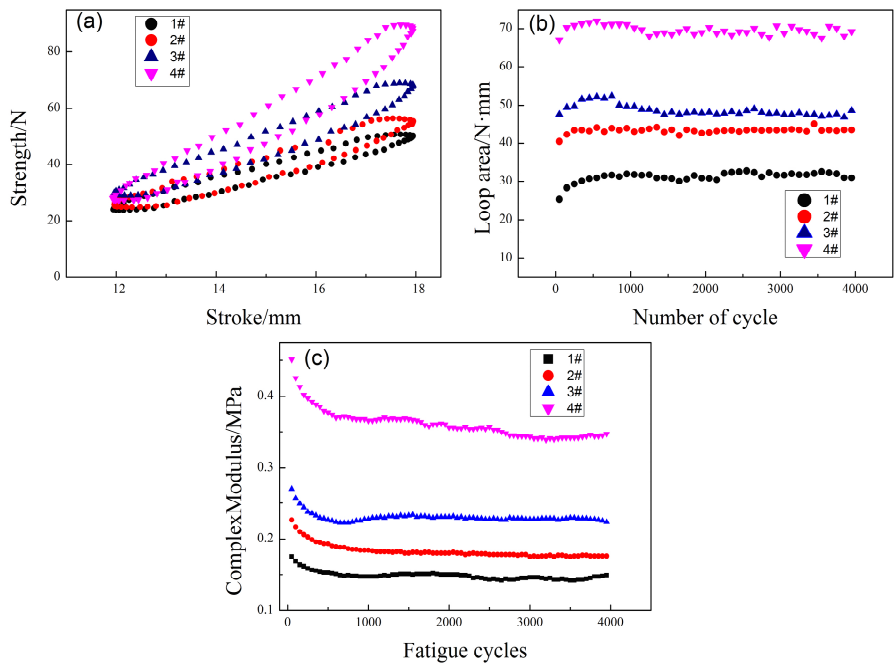


图 5 复合材料的疲劳试验

(a) 复合材料滞后环面积; (b) 复合材料滞后环面积随疲劳次数的变化; (c) 复合材料复数模量随疲劳次数的变化。

Figure 5 Fatigue test of composites

(a) The hysteresis loop area of the composite; (b) the hysteresis loop area of composite materials changes with the number of fatigue; (c) the change of complex modulus of composite materials with fatigue times

3 结 论

- (1)向高苯乙烯丁苯橡胶中加入芳纶浆粕后,胶料的交联密度提高, t_{90} 缩短;
- (2)加入芳纶浆粕后,复合材料的力学性能得到提升。随着芳纶浆粕份数的增加,拉伸强度、100%定伸应力、300%定伸应力逐渐提高,拉断伸长率逐渐降低;
- (3)未加芳纶浆粕的复合材料的 G'_0/G'_{100} 值为 6.76,加入 1phr、2phr、3phr 芳纶浆粕的复合材料的 G'_0/G' 值分别为 5.52、5.37、5.99。加入芳纶浆粕后,复合材料的 Payne 效应减弱;
- (4)在不减炭黑前提下,随着芳纶浆粕用量的增加,复合材料的生热提高。

参 考 文 献:

[1] 王涛,秦明林,刘静,李会,顾灏,滕翠青,余木火. 塑料工业, 2016, 44(3): 151~156.

[2] 吴卫东,钦焕宇,曹建莉,刘力,周彦豪,张立群. 橡胶工业, 2007, 54(2):69~75.

[3] 朱大勇,辜婷,鲁圣军,王彩红. 化工新型材料, 2017,45(8): 27~29.

[4] de Lange P J, Akker P G. J Adhes Sci Technol, 2012, 26(6): 827~839.

[5] 陈翔,肖凤亮,袁维娜. 橡胶工业, 2013, 60(11): 671~676.

[6] 崔小明. 橡胶科技, 2009, 7(1): 29~29.

[7] 吕强,董爱景,邓旺,苟登峰,王丽娥,李晶,赵志强. 合成橡胶工业, 2017, 40(1): 48~53.

[8] 杨瑞祥,牛卫东,吴毅,刘俊保,王春龙,耿卫民. 合成橡胶工业, 2008, 31(5): 336~340.

[9] 周宗洵,罗筑,钟金成,刘春利,李鹏. 复合材料学报,2018, 35(8): 2177~2184.

[10] Rueda L I, Antón C C, Rodriguez M C T. Polym Compos, 2004, 9(3): 198~203.

[11] Kumar R P, Thomas S. J Adhes Sci Technol, 2001, 15(6): 633~652.

[12] Murty V M, De S K. J Appl Polym Sci, 2010, 29(4): 1355~1368.

[13] Abdel-Bary E M, El-Nesr E M, Helaly F M. Polym Adv Technol, 2015, 8(3): 140~145.

[14] 崔凌峰,熊玉竹,戴骏,李鑫,王兵辉,吴胜学. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(5): 158~163.

[15] Luo Z, Chen W, Jin Z, Dong F, Yang L, Zheng Q. Polym Compos, 2018, 39(S4): E2006-E2015.

[16] 边慧光,李海涛,刘洁,汪传生. 橡胶工业,2018,65(8): 901~905.

[17] 刘春利. 芳纶表面改性对丁苯橡胶生热的影响. 贵阳:贵州大学, 2018.

[18] Mullins L. Rubber Chem Technol, 1969, 42(1): 339~362.

Study on Mechanical Properties of Aramid Pulp Reinforced
High Styrene Rubber

YANG Bo^{1,2}, LUO Zhu^{1,2*}, ZHONG Jin-cheng^{1,2}, YIN Lian-peng^{1,2}
(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. Guizhou Rubber Composites Engineering Laboratory, Guiyang 550025, China)

Abstract:High styrene rubber has high application potential due to its excellent tensile strength. This paper studies the effect of the amount of aramid pulp on the properties of high styrene rubber composites. The results show that after the addition of aramid pulp, the tensile strength, 100% modulus and 300% modulus of the composite increase gradually, and the elongation at break gradually decreases with the increase of the fraction of aramid pulp. The tear strength has increased. Compared with the composite material without aramid pulp, the storage modulus ratio (G'_0/G'_{100}) of the composite material added with aramid pulp increased, and the Payne effect of the composite material decreased. The swelling degree test showed that the crosslink density of the composite increased after the addition of the aramid pulp. With the addition of aramid pulp, the heat generation of the composite increases.

Key words:Aramid pulp; High styrene rubber; Mechanical properties; Heat generation